

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 13 700.9

**Anmeldetag:** 27. März 2003

**Anmelder/Inhaber:** Clariant International Ltd., Muttenz/CH

**Bezeichnung:** Fluorierte Oxaanthracene und ihre Verwendung in  
Flüssigkristallmischungen

**IPC:** C 07 D, C 09 K, G 02 F

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 6. Oktober 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Scholz".

**Scholz**

**Beschreibung****5 Fluorierte Oxaanthracene und ihre Verwendung in Flüssigkristallmischungen**

Für immer mehr Anwendungen von LCDs - beispielsweise für den Einsatz in Automobilen, in denen ohne weiteres ein Temperaturbereich von –40°C bis 100°C auftreten kann, aber auch für tragbare Geräte wie Mobiltelefone und Notebook-PCs -  
10 werden Flüssigkristallmischungen benötigt, die einerseits einen sehr weiten Arbeits-Temperaturbereich aufweisen, andererseits eine möglichst geringe Schwellspannung besitzen.

Es besteht daher eine anhaltende Nachfrage nach neuen, geeigneten

15 Flüssigkristallmischungen und –Mischungskomponenten. Wie bei Ichinose et al. (IDW'00, Abstr. LCT4-3) oder in DE-A 10050071 beschrieben, sind Materialien gesucht, bei denen Koexistenz von hoher optischer Anisotropie ( $\Delta n$ ) und geringer Rotationsviskosität gegeben ist – wobei andere Parameter wie z.B. hohe Absolutwerte der dielektrischen Anisotropie ( $\Delta \epsilon$ ), ebenfalls gefordert werden, neben  
20 weiteren anwendungsrelevanten Parametern.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, neue Komponenten für die Verwendung in nematischen oder cholesterischen oder chiral-smektischen Flüssigkristallmischungen bereit zu stellen, die über hohe Absolutwerte der 25 dielektrischen Anisotropie kombiniert mit einem günstigen Verhältnis von Viskosität und Klärpunkt verfügen. Darüber hinaus sollen die Verbindungen in hohem Maße licht- und UV-stabil sowie thermisch stabil sein. Ferner sollen sie geeignet sein, hohe "voltage holding ratio (VHR)" zu realisieren. Ferner sollten sie synthetisch gut zugänglich und daher potentiell kostengünstig sein.

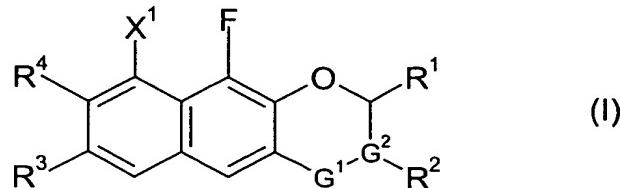
30

Fluorierte Anthracene für die Verwendung in Flüssigkristallmischungen sind aus DE-101 45 778.2 bekannt. Da aber die Hersteller von Flüssigkristalldisplays an ständig verbesserten Flüssigkristallmischungen interessiert sind, besteht ein Bedarf

an weiteren Komponenten von Flüssigkristallmischungen, mit denen einzelne anwendungsrelevante Parameter optimiert werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Verbindungen der Formel (I) sowie Flüssigkristallmischungen enthaltend diese Verbindungen

5



worin bedeuten:

X<sup>1</sup> H oder F

G<sup>1</sup>-G<sup>2</sup> -CH<sub>2</sub>-CH- oder CH=C-

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>

a) H

b) die Gruppierung M<sup>2</sup>-A<sup>2</sup>-R<sup>5</sup>

c) einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkenylrest mit 2 bis 16 C-Atomen, worin

- 15 c1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -C(=O)O-, -O-C(=O)-, -O-C(=O)-O-, -C(=O)- oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- ersetzt sein können und/oder
- c2) eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch -C≡C-, Cyclopropan-1,2-diyl, Cyclobutan-1,3-diyl, Cyclohexan-1,4-diyl oder Phenyl-1,4-diyl ersetzt sein kann und/oder
- c3) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können
- 20

R<sup>3</sup>

a) H

25 b) die Gruppierung M<sup>2</sup>-A<sup>2</sup>-R<sup>5</sup>

c) einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkyloxyrest mit 1 bis 16 C-Atomen oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkenyl- oder Alkenyloxyrest mit 2 bis 16 C-Atomen, worin

c1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -C(=O)O-, -O-C(=O)-, -O-C(=O)-O-, -C(=O)- oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- ersetzt sein können und/oder

- 5 c2) eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch -C≡C-, Cyclopropan-1,2-diyI, Cyclobutan-1,3-diyI, Cyclohexan-1,4-diyI oder Phenyl-1,4-diyI ersetzt sein kann und/oder  
 c3) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können

R<sup>4</sup>

- a) H  
 10 b) F, Cl, CN, -NCS, CF<sub>3</sub>, CHF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>F, OCF<sub>3</sub>, OCHF<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>F, OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCH=CF<sub>2</sub>  
 c) die Gruppierung M<sup>2</sup>-A<sup>2</sup>-R<sup>5</sup>  
 d) einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkyloxyrest mit 1 bis 12 C-Atomen oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkenyl- oder  
 15 Alkenyloxyrest mit 2 bis 12 C-Atomen, worin  
 d1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -C(=O)O-, -O-C(=O)-, -O-C(=O)-O-, -C(=O)- oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- ersetzt sein können und/oder  
 d2) eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch -C≡C-, Cyclopropan-1,2-diyI oder Cyclobutan-1,3-diyI ersetzt sein kann und/oder  
 20 d3) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können

 M<sup>2</sup> -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>-O-, -O-CH<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>-O-, -O-CF<sub>2</sub>-, -CH=CH-, -CF=CF-, -C≡C-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-O-, -O-CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -OC(=O)CF=CF- oder eine Einfachbindung

- 25 A<sup>2</sup> 1,4-Phenylen, worin ein oder zwei H-Atome durch F, Cl, CN und/oder OCF<sub>3</sub> oder bis zu drei H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, worin ein oder zwei H-Atome durch CH<sub>3</sub> und/oder F ersetzt sein können, 1-Cyclohexen-1,4-diyI, worin ein H-Atom durch CH<sub>3</sub> oder F ersetzt sein kann oder 1,3-Dioxan-2,5-diyI

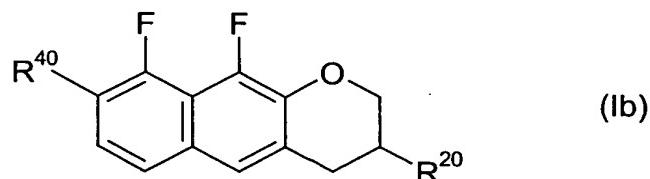
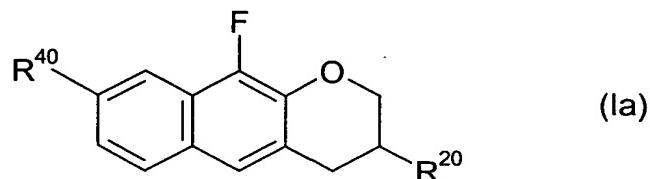
R<sup>5</sup> dieselben Bedeutungsmöglichkeiten wie R<sup>3</sup>, ausgenommen -M<sup>2</sup>-A<sup>2</sup>-R<sup>5</sup>

mit den Maßgaben

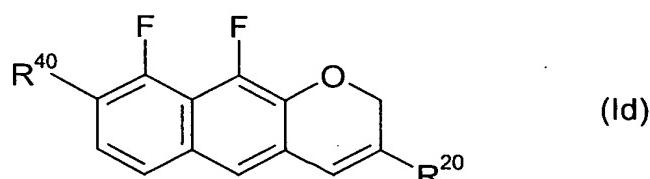
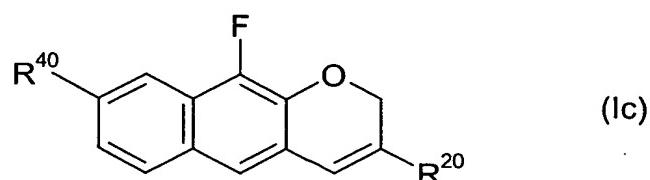
- wenn  $R^2$  nicht H ist, müssen  $R^1$  und  $R^3$  H sein
- wenn  $R^2$  H ist, darf  $R^4$  nicht die Bedeutungen c) oder d) haben
- $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  dürfen nicht zugleich H bedeuten.

5

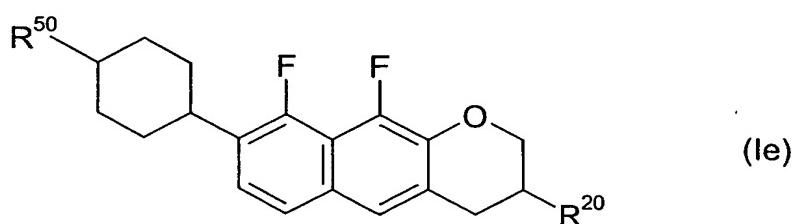
Bevorzugt sind die Verbindungen der Formeln (Ia) bis (Ik):

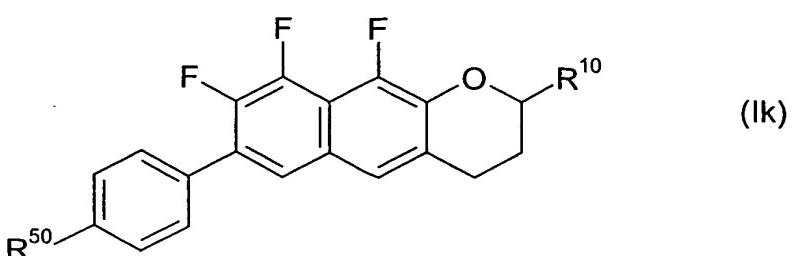
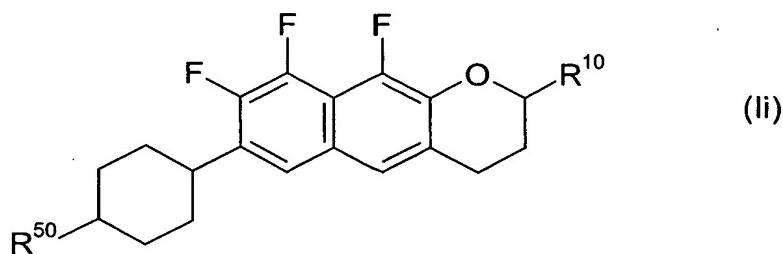
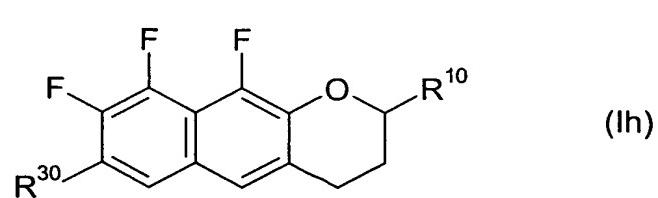
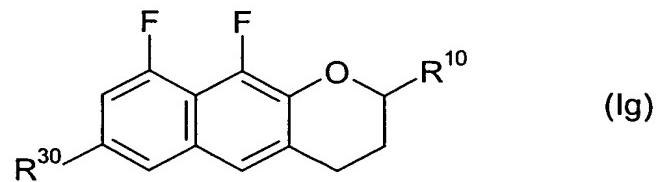
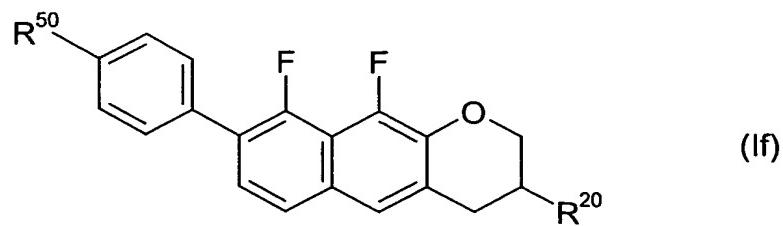


10



15





15 Hierin bedeuten:

R<sup>10</sup> H oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkenylrest mit 2 bis 6 C-Atomen, worin auch eine (nicht terminale oder dem Kern benachbarte) –CH<sub>2</sub>-Gruppe durch –O- ersetzt sein kann

5

R<sup>20</sup> H oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkenylrest mit 2 bis 6 C-Atomen, worin auch eine (nicht terminale oder dem Kern benachbarte) –CH<sub>2</sub>-Gruppe durch –O- ersetzt sein kann

10

R<sup>30</sup> H oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkenylrest mit 2 bis 6 C-Atomen, worin auch eine (nicht terminale oder dem Kern benachbarte) –CH<sub>2</sub>-Gruppe durch –O- ersetzt sein kann



15

R<sup>40</sup> H oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkenylrest mit 2 bis 6 C-Atomen, worin auch eine (nicht terminale oder dem Kern benachbarte) –CH<sub>2</sub>-Gruppe durch –O- ersetzt sein kann

20

R<sup>50</sup> H oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkenylrest mit 2 bis 6 C-Atomen.



25

Mit der Bereitstellung von Verbindungen der Formel (I) wird ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung flüssigkristalliner Gemische eignen, erheblich verbreitert.

30

In diesem Zusammenhang besitzen die Verbindungen der Formel (I) einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können sie anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen. Auch können sie dazu dienen um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren. Auch für eine Vergrößerung des Mesphasenbereiches oder

Anpassung einzelner Mesophasen an anwendungsrelevante Parameter können die Verbindungen dienen.

Besonders geeignet sind die Verbindungen der Formel (I), um schon in geringen

5 Zumischmengen die dielektrische Anisotropie ( $\Delta\epsilon$ ) zu beeinflussen.

Besonders geeignet sind die Verbindungen der Formel (I), um schon in geringen

Zumischmengen die Schaltzeit ferroelektrischer Flüssigkristallmischungen zu verringern.

Ebenfalls besonders geeignet sind die Verbindungen der Formel (I), um die Breite

10 der S<sub>C</sub>- bzw. N-Phase an Anwendungsanforderungen anzupassen.



Gegenstand der Erfindung sind somit Verbindungen der Formel (I) sowie die Verwendung dieser Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Mischungen und Flüssigkristallmischungen enthaltend Verbindungen der Formel (I).

15

Die Verbindungen der Formel (I) können in verschiedenen Flüssigkristallmischungen eingesetzt werden. Sie eignen sich im Falle von nematischen Mischungen besonders für "Activ Matrix Displays" (AM-LCD) (siehe z. B. C. Prince, Seminar Lecture Notes, Volume I, p. M-3/3-M-22, SID International Symposium 1997, B. B:

20 Bahadur, Liquid Crystal Applications and Uses, Vol. 1, p. 410, World Scientific Publishing, 1990, E. Lüder, Recent Progress of AMLCD's, Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Display Research Conference , 1995, p. 9-12) und "in-plane-switching Displays" (IPS-LCD), im Falle von smektischen Flüssigkristallmischungen für geeignet smektische (ferroelektrische oder antiferroelektrische) Displays.



25

Weitere Komponenten von Flüssigkristallmischungen, die erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) enthalten, werden vorzugsweise ausgewählt aus den bekannten Verbindungen mit smektischen und/oder nematischen und/oder cholesterischen Phasen. In diesem Sinne geeignete Mischungskomponenten sind

30 insbesondere in WO 00/36054, DE-A-19 531 165 sowie EP-A-0 893 424 aufgeführt, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Gegenstand der Erfindung sind daher auch Flüssigkristallmischungen, dadurch gekennzeichnet dass sie mindestens eine Verbindung der Formel (I), vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Flüssigkristallmischung enthalten. Vorzugsweise enthalten die Mischungen mindestens 3 weitere

- 5 Komponenten. Gegenstand der Erfindung sind darüber hinaus auch elektrooptische Anzeigeelemente (Displays), die die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten.

Bevorzugt sind Displays, die die erfindungsgemäßen nematischen oder smektischen (ferroelektrischen oder antiferroelektrischen) Mischungen in Kombination mit Aktiv-

- 10 Matrix-Elementen enthalten.



Die erfindungsgemäßen Anzeigeelemente (Displays) sind üblicherweise so aufgebaut, dass eine Flüssigkristallschicht beiderseitig von Schichten eingeschlossen ist, die üblicherweise, in dieser Reihenfolge ausgehend von der LC-

- 15 Schicht, mindestens eine Orientierungsschicht, Elektroden und eine Begrenzungsscheibe (z.B. aus Glas) sind. Darüber hinaus können sie Abstandshalter, Kleberahmen, Polarisatoren sowie für Farbdisplays dünne Farbfilterschichten enthalten. Weitere mögliche Komponenten sind Antireflex-, Passivierungs-, Ausgleichs- und Sperrsichten sowie elektrisch-nichtlineare  
 20 Elemente, wie Dünnschichttransistoren (TFT) und Metall-Isolator-Metall-(MIM)-Elemente. Im Detail ist der Aufbau von Flüssigkristalldisplays bereits in einschlägigen Monographien beschrieben (siehe z.B. E. Kaneko, "Liquid Crystal TV Displays: Principles and Applications of Liquid Crystal Displays", KTK Scientific Publishers, 1987).



25

Beispielhaft sind in den nachfolgenden Schemata 1 und 2 mögliche Synthesewege zu Verbindungen der Formel (I) angegeben, wobei auch andere Verfahren denkbar und möglich sind.

- 30 Folgende Abkürzungen werden verwendet:

n-BuLi n-Butyllithium

DCC Dicyclohexylcarbodiimid

DDQ 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon

DEAD	Diethylazodicarboxylat (Azodicarbonsäurediethylester)
Diglyme	Diethylenglykoldimethylether
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DME	Dimethoxyethan
5 DMF	N,N-Dimethylformamid
KOtBuKalium-tert-butylat	
LICOR	Lithiumorganyl + Kalium-tertbutylat
LiTMP	Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid
MTBE	tert-Butylmethylether
10 NMP	N-Methylpyrrolidon
4-TsOH	4-Toluolsulfonsäure

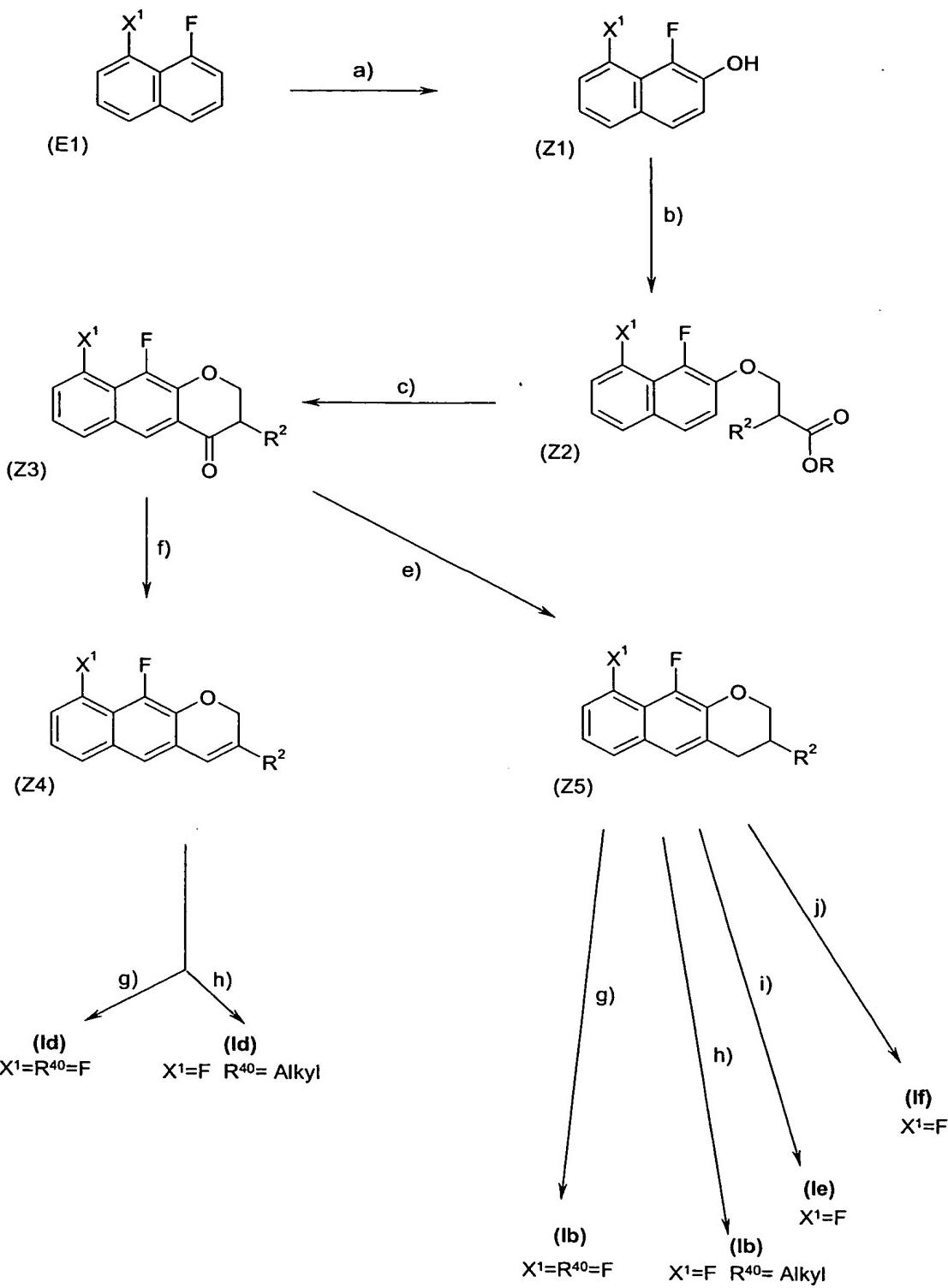


Die für die Synthese von (I) nach Schema 1 bzw. 2 benötigten Edukte (E1) bzw. (E2) sind kommerziell erhältlich bzw. literaturbekannt:

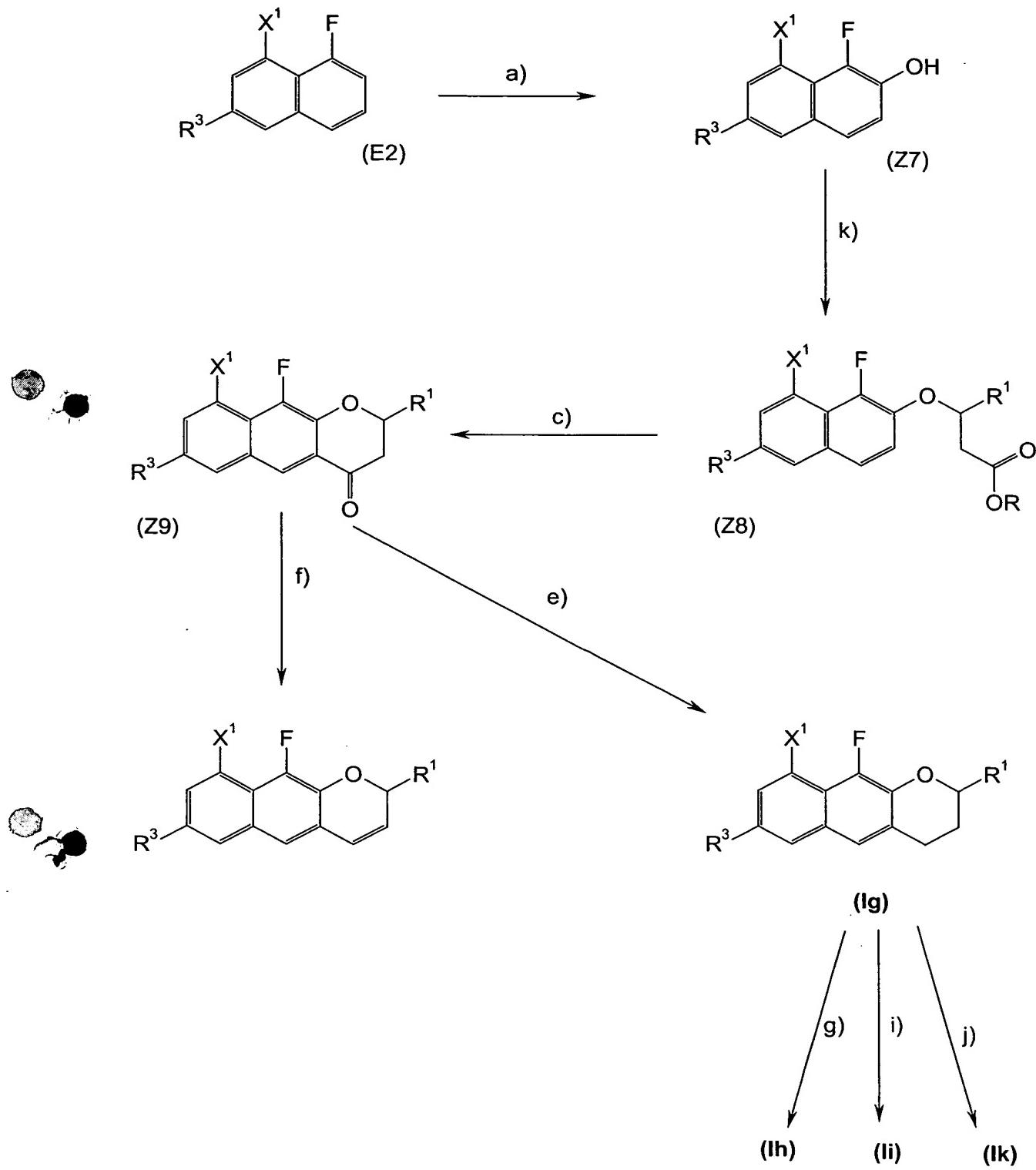
- 15  $X^1 = H$  1-Fluornaphthalin [321-38-0] kommerziell erhältlich  
 $X^1 = F$  1,8-Difluornaphthalin [30389-93-6] J.Am.Chem.Soc. 89, 386 (1967)  
 $X^1 = H, R^3 = Br$  5-Fluor-2-bromnaphthalin [13772-91-3] J.Am.Chem.Soc. 89, 386 (1967)  
 $X^1 = H, R^3 = CH_3$  7-Methyl-1-fluornaphthalin [70631-71-9] J.Am.Chem.Soc. 89, 386  
20 (1967)  
 $X^1 = H, R^3 = CHO$  5-Fluor-naphthalin-2-carbaldehyd [70631-81-1] J.Am.Chem.Soc. 89, 386 (1967)  
 $X^1 = F, R^3 = CHO$  4,5-Difluor-naphthalin-2-carbaldehyd lässt sich analog J. Am. Chem.Soc. 89, 386 (1967) herstellen.



Schema 1



Schema 2



1. LDA 2.  $B(OCH_3)_3$  3.  $H_2O_2$  analog *Synlett* 1990, 747
- b)  $BrCH_2CH(R^2)CO_2R$  / NaH / DMF analog Larock, *Comprehensive Organic Transformations*, VCH Verlag, Weinheim 1989, ISBN 3-527-26953-3
- c) 1. OH<sup>-</sup> 2. H<sup>+</sup> 3. Polyphosphorsäure analog *J. Med. Chem.* 32, 757 (1989)
- 5 e) Et<sub>3</sub>SiH, Trifluoressigsäure analog *DE-A* 19840447
- f) 1. NaBH<sub>4</sub> 2. H<sup>+</sup> analog Larock, *Comprehensive Organic Transformations*, VCH Verlag, Weinheim 1989, ISBN 3-527-26953-3
- g) 1. LDA 2. NFSi analog *Tetrahedron Letters* 35, 3465 (1994)
- h) 1. LDA 2. R<sup>40</sup>-Halogenid analog *Synlett* 1990, 447
- 10 i) 1. LDA 2. R<sup>50</sup>-cyclohexanon 3. H<sup>+</sup> 4. H<sub>2</sub>, Pd(C), Toluol analog *WO 96 / 00710*
- j) 1. LDA 2. I<sub>2</sub> 3. R<sup>50</sup>-phenylB(OH)<sub>2</sub>, Pd-Katalysator analog *J. Chem. Soc. Perkin Trans II* 1989, 2041.
- k) R<sup>1</sup>CHBrCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>R / NaH / DMF analog Larock, *Comprehensive Organic Transformations*, VCH Verlag, Weinheim 1989, ISBN 3-527-26953-3

15

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

### Beispiel 1

- 20 8,9-Difluoro-3-methyl-7-propyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-oxa-anthracen  
[(lb) mit R<sup>20</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>40</sup>=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)]
- a) Eine auf -70°C gekühlte Lösung von 20 mmol Diisopropylamin in 20 ml Tetrahydrofuran wurde mit 21 mmol n-Butyllithium (1,6 m Lösung in n-Hexan) versetzt. Nach 30 min wurde eine Lösung von 20 mmol 1,8-Difluornaphthalin [30389-93-6] – erhalten durch Baltz-Schiemann-Reaktion aus kommerziell erhältlichem 1,8-Diaminonaphthalin nach J.Am.Chem.Soc. 89, 386 (1967) – zugetropft und die Mischung 4 h nachgerührt. Bei gleicher Temperatur wurden 21 mmol Trimethylborat zugetropft und die Mischung über Nacht unter Röhren auf Raumtemperatur gebracht. Dann wurde ein Gemisch von 12 ml Wasser und 4 ml Salzsäure (konz.) zugegeben, ferner nach halbstündigem Nachrühren noch 100 ml tert.-Butylmethylether. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit Wasser gewaschen.

- b) Dann wurde diese Lösung der rohen 1,8-Difluornaphthalin-2-boronsäure auf 55°C erhitzt und 6 ml Wasserstoffperoxid (35 proz. wässrige Lösung) zugetropft. Nach Reaktionsende wurde auf 0°C gekühlt und überschüssiges Wasserstoffperoxid durch Zugabe wässriger Natriumsulfatlösung zerstört. Die organische Phase wurde  
5 mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt.
- c) Das rohe 1,8-Difluor-2-naphthol wurde in 25 ml Dimethylformamid gelöst und 23 mmol Natriumhydrid zugegeben. Nach dem Ende der Wasserstoffentwicklung wurden 30 mmol 3-Bromisobuttersäuremethylester [59154-46-0] (kommerziell  
10 erhältlich) zugegeben und die Mischung bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ende der Reaktion wurde in ein Gemisch aus 250 ml Wasser und 100 ml Dichlormethan gegeben, die organische Phase abgetrennt, getrocknet und einrotiert. Das Gemisch wurde über 100 g Kieselgel mittels Toluol filtriert und das Filtrat einrotiert. Durch Erhitzen mit 20 ml 10 %iger Natronlauge in 100 ml Tetrahydrofuran, Versetzen mit  
15 halbkonzentrierter Salzsäure, und Entfernen von Wasser und Tetrahydrofuran wurden 3,5 g rohe 3-(1,2-Difluornaphthalin-2-yl)oxy-2-methyl-propionsäure von honigartiger Konsistenz erhalten.
- d) Diese wurde mit 50g Polyphosphorsäure versetzt und unter Rühren auf 100°C  
20 erhitzt. Nach Reaktionsende wurde auf die zehnfache Menge Wasser gegossen und mit Dichlormethan extrahiert. Der Extrakt wurde mit Wasser gewaschen, kurz mit Natriumsulfat getrocknet und über 100 g Kieselgel filtriert. Nach Abdestillation des Lösungsmittels wurden 2,1 g 8,9-Difluor-3-methyl-4-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-1-oxa-anthracen erhalten.  
25
- e) Dieses wurde in 50 ml Trifluoressigsäure gelöst, 3 g Triethylsilan langsam zudosiert und die Mischung bis zum Reaktionsende gerührt, zuletzt unter Erwärmen auf 50°C. Nach Erkalten wurde auf 500 ml Wasser gegeben, mit Dichlormethan extrahiert, der Extrakt mit Wasser und anschließend 10 %iger Natriumhydrogen-carbonatlösung gewaschen. Nach Trocknung mit Natriumsulfat wurde das  
30 Dichlormethan abdestilliert, der Rückstand in Toluol aufgenommen und über 100 g Kieselgel filtriert.
- f) Das so erhaltene 8,9-Difluor-3-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-oxa-anthracen

(1,5 g) wurde in 40 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei  $-75^{\circ}\text{C}$  mit 7 mmol n-Butyllithium versetzt. Nach 30minütigem Nachrühren wurde eine Lösung von 7 mmol Kalium-tert-butylat in 20 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Nach Abkühlung auf  $-95^{\circ}\text{C}$  wurden 15 mmol Propylbromid zugetropft. Nach 2 h ließ man die Temperatur auf  $-70^{\circ}\text{C}$  kommen, rührte bei dieser Temperatur noch 1 h und ließ dann über Nacht auf  $0^{\circ}\text{C}$  kommen. Es wurde in 200 ml Eisswasser gegeben, mit zweimal je 100 ml tert-Butylmethylether extrahiert, die organischen Phasen vereinigt, mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet. Das Lösemittel wurde im Vakuum abdestilliert und der braune Rückstand über 500 g Kieselgel mit

5 Heptan/Toluol (9:1, v/v) chromatographiert. Man erhielt 0,42 g 8,9-Difluoro-3-methyl-7-propyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-oxa-anthracen als farblosen Sirup.

10

### Beispiel 2

8,9-Difluoro-3-methyl-7-pentyl-1,2-dihydro-1-oxa-anthracen

15 [(Id) mit  $\text{R}^{20}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}^{40}=\text{C}_5\text{H}_{11}$ )]

a) 3,1 g der Stufe d) des Beispiel1 wurden bei Raumtemperatur zu einem Gemisch aus 5 mmol Natriumborhydrid und 25 ml 2-Propanol gegeben. Nach beendeter Reaktion wurde hydrolysiert, mit tert-Butylmethylether extrahiert, der

20 Extrakt mit Wasser gewaschen und das Lösemittel abdestilliert. Nach Zugabe von 50 ml Toluol und 50 mg 4-Toluolsulfonsäure wurde zum Sieden erhitzt, wobei das Kondensat zur Entfernung von Reaktionswasser durch eine Schicht Blaugel geführt wurde. Nach beendeter Reaktion wurde auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingedampft und über 100 g Kieselgel filtriert. Nach Abdestillation des Lösemittels

25 wurden 2,2 g 8,9-Difluor-3-methyl-1,2-dihydro-1-oxa-anthracen als gelbliches Öl erhalten.

b) Dieses wurde unter den Bedingungen der Stufe 1 des Beispiels 1 mit Pentylbromid umgesetzt. Nach Weiterbehandlung wie im angegebenen Fall wurden

30 1,4 g 8,9-Difluoro-3-methyl-7-pentyl-1,2-dihydro-1-oxa-anthracen als farbloser Sirup erhalten.

### Beispiel 3

Eine chiral-smektische-C-Mischung bestehend aus

	2-(4-Heptyloxyphenyl)-5-nonylpyrimidin	19,6 %
5	5-Nonyl-2-(4-octyloxyphenyl)pyrimidin	19,6 %
	5-Nonyl-2-(4-nonyloxyphenyl)pyrimidin	19,6 %
	2-(2,3-Difluor-4-heptyloxyphenyl)-5-nonylpyrimidin	6,5 %
	2-(2,3-Difluor-4-octyloxyphenyl)-5-nonylpyrimidin	6,5 %
	2-(2,3-Difluor-4-nonyloxyphenyl)-5-nonylpyrimidin	6,5 %
10	5-Hexyloxy-2-(4-hexyloxyphenyl)pyrimidin	19,6 %
	(S)-4-[4'-(2-Fluoroctyloxy)biphenyl-4-yl]-1-heptylcyclohexancarbonitril	2,0 %

wird mit 5 % der Verbindung aus Beispiel 2 versetzt.

Es resultiert eine Mischung, die ausweislich Fig.1 für den Betrieb von Displays in der  
15 "inverse mode" geeignet ist, da der Kurvenverlauf das geforderte Minimum aufweist  
und die Werte im technisch relevanten Bereich liegen.

Figur 1 zeigt die  $\tau V_{min}$ -Kurve ( $\tau$  aufgetragen gegen die Spannung) bei  $T_c$ -30K,  
monopolaren Pulsen und einem Zellenabstand von 1,3  $\mu\text{m}$ .

20

### Beispiel 4

Eine nematische Mischung bestehend aus

	4-[(1E)-1-Propenyl]-4'-propyl-1,1'-bicyclohexyl	3,0%
25	4-[(4-Ethenyl)-1,1'-bicyclohexyl-4'-yl]methylbenzol	5,0%
	Verbindung aus Beispiel 1	5,0%
	1-Ethoxy-2,3-difluor-4-[4-ethyl-1,1'-bicyclohexyl-4'yl]benzol	6,0%
	1-Ethoxy-2,3-difluor-4-[4-propyl-1,1'-bicyclohexyl-4'yl]benzol	6,0%
	1-Ethoxy-2,3-difluor-4-[4-pentyl-1,1'-bicyclohexyl-4'yl]benzol	6,0%
30	1-Methyl-2,3-difluor-4-[4-ethyl-1,1'-bicyclohexyl-4'yl]benzol	6,0%
	4-Ethyl-4'-(4-propylcyclohexyl)-1,1'-biphenyl	8,0%
	1-Butoxy-2,3-difluor-4-(4-propylcyclohexyl)benzol	12,0%
	1-Ethoxy-2,3-difluor-4-(4-pentylcyclohexyl)benzol	12,0%

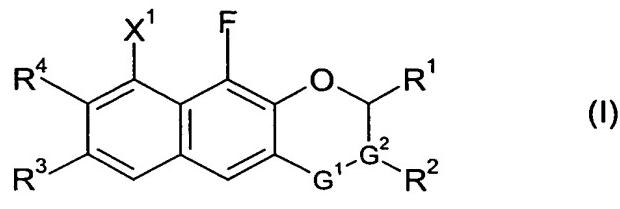
1-Methyl-2,3-difluor-4-[4-propyl-1,1'-bicyclohexyl-4'y]benzol	14,0%
1-Butoxy-2,3-difluor-4-(4-pentylcyclohexyl)benzol	15,0%

weist die Werte Klärpunkt: 81°C,  $\Delta\epsilon$  [1 kHz, 20°C]: – 5,1 und  $\gamma_1$  [mPa·s, 20°C]: 320

- 5 auf, die allesamt im technisch relevanten Bereich liegen.

Patentansprüche:

1. Verbindungen der Formel (I)



worin bedeuten:

X¹ H oder F

70 G¹-G² -CH<sub>2</sub>-CH- oder CH=C-

R¹, R²

a) H

b) die Gruppierung M²-A²-R⁵

c) einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkenylrest mit 2 bis 16 C-Atomen, worin

15 c1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -C(=O)O-, -O-C(=O)-, -O-C(=O)-O-, -C(=O)- oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- ersetzt sein können und/oder

c2) eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch -C≡C-, Cyclopropan-1,2-diyl, Cyclobutan-1,3-diyl, Cyclohexan-1,4-diyl oder Phenyl-1,4-diyl ersetzt sein kann und/oder

c3) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können

R³

a) H

b) die Gruppierung M²-A²-R⁵

c) einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkyloxyrest mit 1 bis 16 C-

25 Atomen oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkenyl- oder Alkenyloxyrest mit 2 bis 16 C-Atomen, worin

c1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -C(=O)O-, -O-C(=O)-, -O-C(=O)-O-, -C(=O)- oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- ersetzt sein können und/oder

- c2) eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch -C≡C-, Cyclopropan-1,2-diyl, Cyclobutan-1,3-diyl, Cyclohexan-1,4-diyl oder Phenyl-1,4-diyl ersetzt sein kann und/oder  
 c3) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können

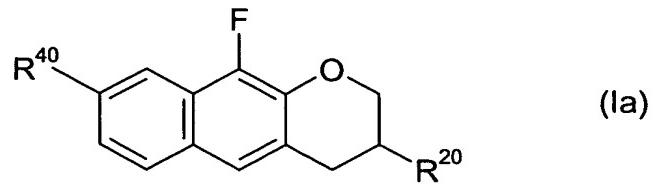
 $R^4$ 

- 5 a) H  
 b) F, Cl, CN, -NCS, CF<sub>3</sub>, CHF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>F, OCF<sub>3</sub>, OCHF<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>F, OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCH=CF<sub>2</sub>  
 c) die Gruppierung M<sup>2</sup>-A<sup>2</sup>-R<sup>5</sup>  
 d) einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkyloxyrest mit 1 bis 12 C-Atomen oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkenyl- oder Alkenyloxyrest mit 2 bis 12 C-Atomen, worin
- 10 d1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -C(=O)O-, -O-C(=O)-, -O-C(=O)-O-, -C(=O)- oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- ersetzt sein können und/oder
- 15 d2) eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch -C≡C-, Cyclopropan-1,2-diyl oder Cyclobutan-1,3-diyl ersetzt sein kann und/oder  
 d3) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können  
 $M^2$  -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>-O-, -O-CH<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>-O-, -O-CF<sub>2</sub>-, -CH=CH-, -CF=CF-, -C≡C-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-O-, -O-CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-,  
 20 -OC(=O)CF=CF- oder eine Einfachbindung
- A<sup>2</sup> 1,4-Phenyl, worin ein oder zwei H-Atome durch F, Cl, CN und/oder OCF<sub>3</sub> oder bis zu drei H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexyl, worin ein oder zwei H-Atome durch CH<sub>3</sub> und/oder F ersetzt sein können, 1-Cyclohexen-1,4-diyl, worin ein H-Atom durch CH<sub>3</sub> oder F ersetzt sein kann oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl
- 25 R<sup>5</sup> dieselben Bedeutungsmöglichkeiten wie R<sup>3</sup>, ausgenommen -M<sup>2</sup>-A<sup>2</sup>-R<sup>5</sup>

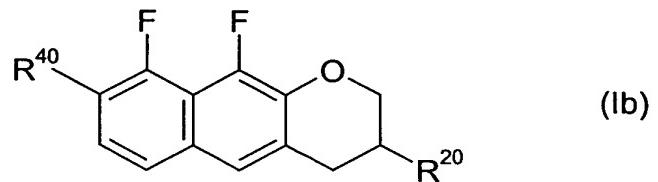
mit den Maßgaben

- a) wenn R<sup>2</sup> nicht H ist, müssen R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> H sein  
 b) wenn R<sup>2</sup> H ist, darf R<sup>4</sup> nicht die Bedeutungen c) oder d) haben  
 30 c) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> dürfen nicht zugleich H bedeuten.

2. Verbindungen der Formel (I) entsprechend den Teilstrukturen (Ia) bis (Ik):

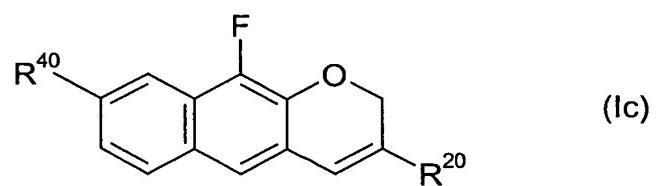


(Ia)



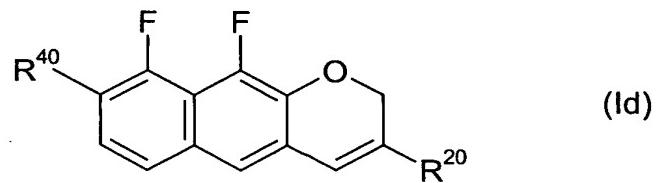
(Ib)

5



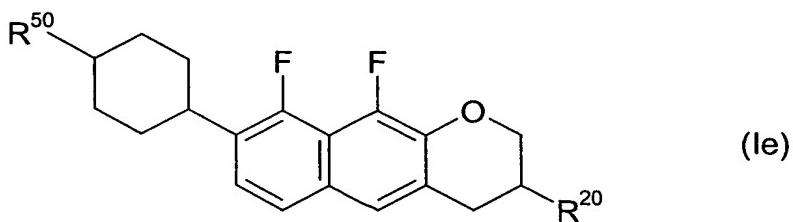
(Ic)

10

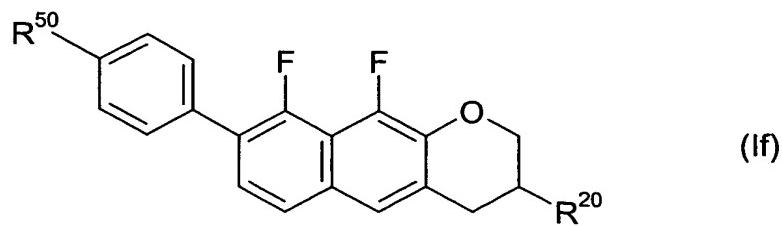


(Id)

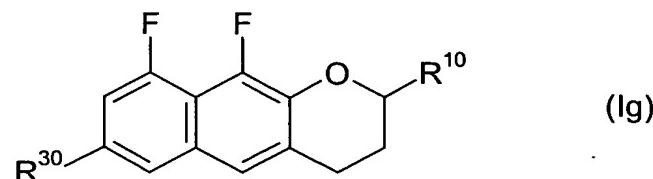
15



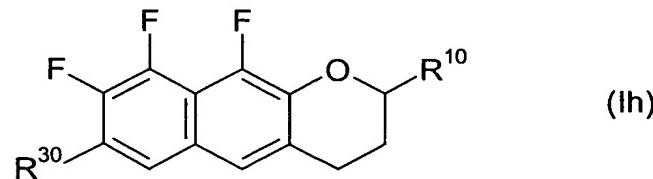
(Ie)



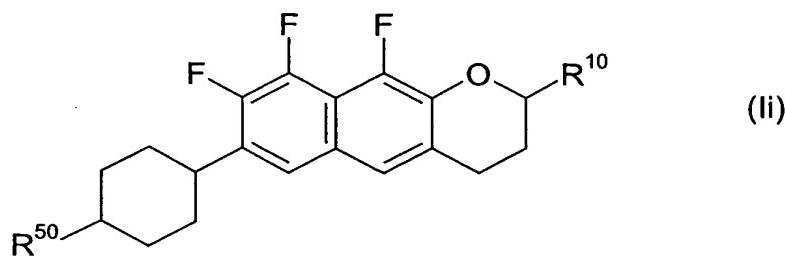
(If)



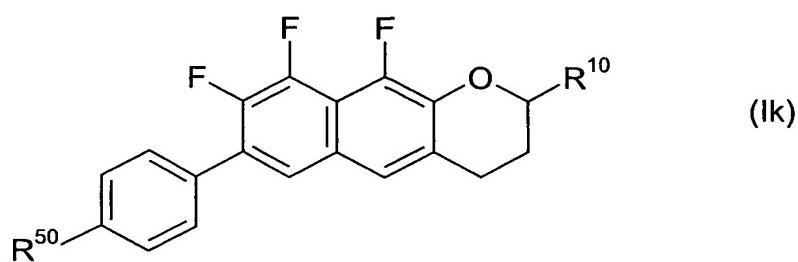
(Ig)



(Ih)



(II)



(Ik)

R<sup>10</sup> H oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkenylrest mit 2 bis 6 C-Atomen, worin auch eine (nicht terminale oder dem Kern benachbarte) –CH<sub>2</sub>-Gruppe durch –O- ersetzt sein kann

5

R<sup>20</sup> H oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkenylrest mit 2 bis 6 C-Atomen, worin auch eine (nicht terminale oder dem Kern benachbarte) –CH<sub>2</sub>-Gruppe durch –O- ersetzt sein kann

10

R<sup>30</sup> H oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkenylrest mit 2 bis 6 C-Atomen, worin auch eine (nicht terminale oder dem Kern benachbarte) –CH<sub>2</sub>-Gruppe durch –O- ersetzt sein kann

15

R<sup>40</sup> H oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkenylrest mit 2 bis 6 C-Atomen, worin auch eine (nicht terminale oder dem Kern benachbarte) –CH<sub>2</sub>-Gruppe durch –O- ersetzt sein kann

20

R<sup>50</sup> H oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkenylrest mit 2 bis 6 C-Atomen.

25

3. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2 in Flüssigkristallmischungen.

4. Flüssigkristallmischung enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1 und/oder 2.

30

5. Flüssigkristallmischung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Flüssigkristallmischung enthält.

6. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung mindestens drei weitere Komponenten mit smektischen und/oder nematischen und/oder cholesterischen Phasen enthält.
  - 5 7. Flüssigkristallmischung nach mindestens einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie chiral-smekatisch ist.
  8. Flüssigkristallmischung nach mindestens einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie nematisch oder cholesterisch ist.
- 10
9. Flüssigkristalldisplay, enthaltend eine Flüssigkristallmischung nach mindestens einem der Ansprüche 4 bis 8.
  10. Flüssigkristalldisplay nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das
  - 15 Display im ECB-, IPS- oder VA-Anzeigemodus betrieben wird und eine Flüssigkristallmischung nach Anspruch 8 enthält.

Fig.1

